```
DIALOG(R) File 351: Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.
014328855
            **Image available**
WPI Acc No: 2002-149558/200220
Dental material combining good adhesiveness and hydrolytic stability
contains a hydrolysis-stable phosphonic acid or salt with
ethylenically-unsaturated double bond(s)
Patent Assignee: MUEHLBAUER KG ERNST (MUEH-N); MUEHLBAUER GMBH & CO KG
  ERNST (MUEH-N)
Inventor: ERDMANN C; MUEHLBAUER W; NEFFGEN S; BOLLN C; LUECK R; ZIEGLER S
Number of Countries: 028 Number of Patents: 003
Patent Family:
Patent No Kind Date
                            Applicat No. Kind
                                                  Date . Week
EP 1169996
            Al 20020109 EP 2000114527 A 20000706 200220 B
WO 200202057 A1 20020110 WO 2001EP7602 A 20010703 200220
EP 1296634 ... A1 20030402 EP 2001957913 . A . 20010703 200325
                            WO. 2001EP7602 ... A 20010703...
Priority Applications (No Type Date): EP 2000114527 A 20000706
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg
                        Main IPC Filing Notes
EP 1169996
             A1 G . 11 A61K-006/083 .
  Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
  LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI
WO 200202057 A1 G A61K-006/083
Designated States (National): JP US
  Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU .
  MC NL PT SE TR
EP 1296634
             A1 G .
                      A61K-006/083 Based on patent WO 200202057
  Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI
  LU MC NL PT SE TR
Abstract (Basic): EP 1169996 A1
    NOVELTY - A dental material contains a hydrolysis-stable phosphonic
    acid or salt with ethylenically-unsaturated double bond(s).
    DETAILED DESCRIPTION - A dental material contains one or more
   phosphonic acids or salts of formula (I):
       R=alkyl or alkylene of at least 6C or aryl (sic), or -CO-NR1R8 or
   Cn'H2n'-COONH-Cn'H2n', ether or a further urethane group, or
    -R10-X(R11)2;
      R1=H, alkyl or aryl;
       R8=aryl, CnH2n (n=4-18), CnH2n-Si(R5)2-(O-Si(R5)2)m-CnH2n
       n=3-12;
       n' = 4 - 12;
       m=1-10;
       R5=Me, Et or phenyl;
       R7=Me, Et, Pr, iso-Pr or Bu, COOR9, CONHR9, H or phenyl;
       R10=aryl, alkyl with at least 3C or polyether with 1-10 polyether
   units;
       R9=Me, Et, Pr, iso-Pr or Bu;
       R11=alkyl or aryl;
      X=N, B or CH;
       p=1 or 2;
       USE - The material is used as (or in) dental adhesives, copolymer
    or polymerizable cements.
       ADVANTAGE - The materials combine good adhesiveness with good
    resistance to hydrolysis.
       pp; 11 DwgNo 0/0
Derwent Class: D21; E11
```

International Patent Class (Main): A61K-006/083
International Patent Class (Additional): C07F-009/38

European Patent Office

Office européen des brevets



EP 1 169 996 A1 (11)

(12)

)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag: 09.01.2002 Patentblatt 2002/02 (51) Int Cl.7: A61K 6/083, C07F 9/38

(21) Anmeldenummer: 00114527.5

Prof. Dr. M. Mossiner

(22) Anmeldetag: 06.07.2000

- (84) Benannte Vertragsstaaten: ATBEICH CY DE DKIES FI FRIGBIGRIE IT LI LU MC NL PT SE Benannte Erstreckungsstaaten:
- AL LT LV MK RO SI
- (71) Anmelder: ERNST MÜHLBAUER KG 22547 Hamburg (DE)
- (72) Erfinder: Mühibauer, Wolfgang, Dr. 22609 Hamburg (DE)

- Neffgen, Stephan, Dr. 22459 Hamburg (DE)
- Erdmann, Christoph, Dr. 20255 Hamburg (DE)
- (74) Vertreter Glawe, Delfs, Moll & Partner Patentanwälte Rothenbaumchaussee 58 20148 Hamburg (DE)

- (54)Phosphonsäuren enthaltendes Dentalmaterial
- Gegenstand der Erfindung sind Dentalmaterialien, die hydrolysestabile Phosphonsäuren mit ethyle-

nisch ungesättigten Doppelbindungen enthalten und die sich besonders als Haftvermittler eignen.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Dentalmaterialien, insbesondere Haftvermittler oder polymerisierbare Zemente wie bspw. Compomere oder Glasionomerzemente mit polymerisierbaren Säuren, wie sie grundsätzlich aus DE-A-3536076 und DE-A-3536077 bekannt sind.

[0002] Dentalmaterialien mit polymerisierbaren Phosphorsäuren als Comonomere sind bekannt, sie enthalten üblicherweise Phosphorsäure und Acrylate oder Methacrylate. Aus DE-A-19647140 ist es bspw. bekannt, ein Hydroxyal-kylacrylat bzw. -methacrylat mit Phosphat zu verestern. Nachteilig an diesen Substanzen ist die geringe Hydrolysestabilität, da die Esterbindungen zwischen Phosphat und Alkylkette sowie zwischen Methacrylat und Alkylkette leicht hydrolytisch gespalten werden können. Dies vermindert die Lagerstabilität des Dentalmaterials und führt unter den Bedingungen in der Mundhöhle zu einer reduzierten Dauerhaltbarkeit im Zahn.

[0003] Aus DE-A-19746708 ist es bekannt, Phosphonate über einen Spacer an die Methylgruppe eines Methacrylatesters zu blnden. Bekannt sind ferner Phosphinoxide, die über eine Urethangruppe mit Methacrylaten oder Styrol verknüpft sind (J. Smid et al., Journal of Polymer Science, Part A Polymer Chemistry, 31, 239 - 247 (1993)) sowie die Verknüpfung von Phosphonsäuren mit Methacrylaten über einen Ester (DE-A-19918974). Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Dentalmaterialien der eingangs genannten Art zu schaffen, die gute Hafteigenschaften und eine hohe Hydrolysestabilität aufweisen.

[0004] Die Erfindung löst diese Aufgabe durch die Merkmale des Hauptanspruchs. Dementsprechend enthalten die Dentalmaterialien Phosphonsäuren der nachfolgend angegebenen Struktur bzw. Salze dieser Säuren:

wobei R, R₇ und p unabhängig voneinander bedeuten: entweder:

a) R: Alkylgruppe oder Alkylengruppe mit mindestens 6 C-Atomen oder Arylgruppe,
 R₇: H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, p gleich 1 oder 2;
 oder;

b) R: -CO-NR₁-R₈- mit R₁ gleich H, Alkyl oder Aryl, mit R₈ gleich Aryl oder C_nH_{2n} wobel $4 \le n \le 18$ ist, oder R₈ gleich C_nH_{2n}-Si(R₅)₂-[O-Si(R₅)₂]_m-C_nH_{2n}-wobel $3 \le n \le 12$,

 $1 \le m \le 10$, und R_5 gleich Methyl, Ethyl oder Phenyl ist, oder R_8 gleich C_nH_{2n} -COONH- C_nH_{2n}

wobei $4 \le n \le 12$ ist, und wobei R_8 Ether- oder weitere Urethangruppen aufweisen kann, R_7 und p wie in a) definiert sind; oder:

c) R:

55

20

25

30

40 .

45

10

15

) 20

mit R₁₀ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arylgruppen, Alkylgruppen mit mindestens 3 C-Atomen, oder Polyethergruppen mit 1 bis 10 Polyethereinheiten, mit R₁₁ gleich oder verschieden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen und Arylgruppen, mit X gleich N, B oder CH,

R₇: COOR₉, CONHR₉, H oder Phenyl mit R₉ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, isopropyl und Butyl,

p gleich 2.

[0005] Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß Moleküle mit einer verhältnismäßig langkettigen Brücke zwischen Phosphonsäuregruppe und reaktiver Doppelbindung, wie sie Im Anspruch definiert ist, eine hohe Hydrolysestabilität und gleichzeitig verbesserte Hafteigenschaften aufweisen.

[0006] Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

[0007] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung hat die nachfolgend angegebene Struktur:

25

$$\begin{array}{c|c}
CH_3 & OH \\
R_2 - P = O \\
N & OH \\
R_1
\end{array}$$
(2)

30

[0008] R_1 ist Wasserstoff, eine Alkyl- oder Arylgruppe. Bevorzugt wird R_1 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Isopropyl. R_2 ist eine Alkylgruppe mit 4 bis 18 C-Atomen, die unverzweigt oder verzweigt sein kann. Bevorzugt enthält sie 6 bis 12 C-Atome. Im Rahmen der Erfindung kann R_2 auch als Alkylkette ausgebildet sein, die durch Ethergruppen oder weitere Urethangruppen unterbrochen ist.

[0009] Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform haben die Phosphonsäuren folgende Struktur:

) 40

$$HO \qquad R_3 \qquad R_5 \qquad R_5 \qquad R_6 \qquad R_7 \qquad R_8 \qquad R_8 \qquad R_8 \qquad R_9 \qquad$$

45

50

[0010] In dieser Formel sind R_3 oder R_4 Aryl- oder Alkylgruppen. Die Alkylgruppen können unverzweigt oder verzweigt sein und weisen vorzugsweise 3 bis 12 C-Atome auf. Die Substituenten R_5 sind gleich oder verschieden und stellen Methyl-, Ethyl- oder Phenylgruppen dar. m ist gleich 1 bis 10.

[0011] Unter den Phosphonsäuren mit Silikonantellen in der Brückenverbindung zwischen reaktionsfähiger Doppelbindung und Phosphonsäure ist folgende Struktur bevorzugt:

[0012] Folgende Diphosphonate sind bevorzugt in den erfindungsgemäßen Dentalmaterialien verwendbar:

[0013] X ist Stickstoff, Bor oder eine CH-Gruppe, R₆ ist eine unverzweigte oder verzweigte Alkylgruppe mit wenigstens 3 C-Atomen, eine Arylgruppe oder eine Polyethergruppe mit 1 bis 10 Polyethereinheiten, und Y enthält ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, insbesondere ist Y ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus CH₂=CH-O-, Styrol, Methacrylamid und CH₂=C(COOR₁₂)-CH₂-, wobel R₁₂ gleich H, Methyl, Ethyl, Propyl, Iso-Propyl oder Butyl ist. [0014] Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Dentalmaterials als Haftvermittler, Compomer oder polymerisierbarer Zement.

[0015] Bei der Verwendung als Haftvermittler kann das Dentalmaterial ausschließlich aus den genannten Phosphonsäuren bzw. deren Salzen bestehen, es kann ein oder mehrere Lösungsmittel enthalten und/oder zusätzliche polymerisierbare Monomere wie insbesondere Acrylate oder Methacrylate.

[0016] Geeignete Lösungsmittel für Dentalmaterialien sind dem Fachmann geläufig, bevorzugt werden Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Aceton, Ethylmethylketon, Ethylacetat sowie Mischungen der vorgenannten Stoffe.

[0017] Ein Zusatz wasserlöslicher Methacrylate wie z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylate oder Hydroxypropyl(meth) acrylate ist bevorzugt. Als weitere (Meth)acrylate eignen sich bevorzugt (Meth)acrylate, die mindestens zwel Methacrylatgruppen aufweisen wie z. B. Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglycoldi(meth)acrylat, Triethylenglycoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglycoldi(meth)acrylat, Hexandioldi(meth)acrylat, Butandioldi(meth)acrylat, Dodecandioldi(meth)acrylat, 2,2-Bis[p-(hydroxy(meth)acrylosy)phenyl]propan, ethoxyliertes Bisphenol-A-di(meth)acrylat, Glycerindi (meth)acrylat, Urethandi(meth)acrylat, Urethandi(meth)acrylat, Dipentaerytrit-penta(meth)-acrylat.

[0018] Auch eine weitere Säure in Form einer polymerislerbaren Carbonsäure kann hinzugefügt werden. Belsplelhaft seien erwähnt Maleinsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester, Phthalsäuremono-2-methacryloyloxyethylester und Trimellitsäure-mono-2-methacryloyloxyethylester.

[0019] Wenn im Rahmen der Erfindung von Dentalmaterialien die Rede ist, sind damit alle Materialien gemeint, die im Rahmen von restaurativen oder prothetischen Arbeiten an Zähnen Anwendung finden und die erfindungsgemäßen Phosphonate bzw. deren Salze enthalten. Besonders vortellhaft sind die erfindungsgemäßen Phosphonsäuren in Haftvermittlern einsetzbar.

[0020] Erfindungsgemäße Dentalmaterialien können insbesondere folgende Inhaltsstoffe aufweisen:

- 2,5 bis 60 Gew.-% erfindungsgemäße Phosphonsäuren bzw. deren Salze,
- 5 bls 80 Gew.-% weltere radikalisch polymerisierbare Comonomere,
- 0 bis 80 Gew.-% Lösungsmittel,
- 0 bis 2 Gew.-% radikalische Polymerisationsinitiatoren.
- 0 bis 80 Gew.-% Füllstoffe (abhängig von der vorgesehenen Anwendung als Haftvermittler, Zement oder Compo-

50

55

10

15

20

mer).

10

15

30

35

[0021] Für Haftvermittler ist ein Anteil von 0-20 Gew.-% Füllstoffen bevorzugt; Zemente und Compomere sind bevorzugt lösemittelfrei und der Füllstoffanteil liegt bevorzugt zwischen 40 und 80 Gew.-%.

[0022] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben. Zunächst wird die teilweise mehrstufige Synthese erfindungsgemäßer Phosphonsäuren beschrieben, anschließend die Zusammensetzung dreier Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Haftvermittler.

Synthese von 1-(2,5-Dimethyl-1,5-hexadlenyl)-phosphonsäure (Formel (6))

[0023] 104 g (0,5 mol) PCI₅ werden in 1 lToluol suspendiert und unter Kühlen 120 ml (0,6 mol) 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien hinzugetropft. Man hält die Reaktion noch 3 h auf 15°C und leitet dann 3 h SO₂ bei 15°C ein. Dann werden Toluol und SOCI₂ abdestilllert, 0,5 g Triphenylphosphan hinzugefügt und die Mischung bei 180°C 8 h bei leichtem Unterdruck gehalten.

Die Mischung wird mit 100 mi Dichlormethan verdünnt und unter Kühlen und heftigem Rühren mit 300 ml einer 5 molaren NaOH-Lösung tropfenweise versetzt. Nach 2 h wird die Reaktionsmischung mit 300 ml Wasser verdünnt und unter Kühlen mit 300 ml 25 %iger Phosphorsäure versetzt.

[0024] Diese Mischung wird dreimal mit 500 ml Dichlormethan ausgeschüttelt, die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum das Lösungsmittel entfernt. Es entstehen 42 g eines braunen Sirups. Ausbeute: 44 %

) 40 Synthese von 6-Methacrylamido-2,5-dimethyl-1-hexenyl-phosphonsäure (Formel (7)) .

[0025] 19 g 1-(2,5-Dimethyl-1,5-hexadienyl)-phosphonsäure (0,1 mol) werden in 100 ml Eisessig gelöst und mit 60 mg. Phenothiazin und 7 g (0,1 mol) Methacryinitril versetzt. Unter Kühlen werden 12 g 85 %iger Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 24 h bei 50 °C wird der Ansatz gekühlt und mit 200 ml Wasser und 200 ml Dichlormethan versetzt und insgesamt dreimal mit 200 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden noch zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und dann über Molekularsieb getrocknet.

Ausbeute: 18 g (66 %)

50

Synthese von 1 - (4-Methyl-4-pentenyl)-phosphonsäure (Formel (8))

[0026] 4 g 1-Brom-4-methyl-4-penten (48 mmol) werden 6 h mit 7,5 g (60 mmol) P(OCH₃)₃ bei 120°C unter Stickstoff erhitzt. Danach wird die Lösung auf Raumtemperatur gebracht und mit 35 ml 37 %iger Salzsäure versetzt und nochmals 20 h auf 100°C erhitzt. Danach wird die Lösung wieder abgekühlt und mit 10 ml Wasser versetzt. Die wässrige Phase wird isoliert, es bildet sich ein leicht bräunlicher Niederschlag, der an der Luft getrocknet wird. Ausbeute: 5,6 g 71 %

$$H_2C$$
 CH_3
 H_3C
 CH_3
 H_3C
 OH
 OH
 OH

Synthese von 4-Methacrylamido-4-methyl-pentyl-phosphonsäure (Formel (9))

[0027] 1,9 g 1-(4-Methyl-4-pentenyl)-phosphonsäure (12) (10 mmol) werden in 10 ml Eisessig gelöst und mit 6 mg Phenothiazin und 0,7 g (10 mmol) Methacrylnitril versetzt. Unter Kühlen werden 1,2 g 85 %iger Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 24 h bei 50°C wird der Ansatz gekühlt und mit 20 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan versetzt und insgesamt dreimal mit 20 ml Dichlormethan ausgeschütteit. Die vereinigten organischen Phasen werden noch zweimal mit Wasser ausgeschütteit und dann über Molekularsieb getrocknet.
40 Ausbeute: 1.3 n (52 %)

Ausbeute: 1,3 g (52 %)

10

15

20

25

30

50

55

Synthese von 2-(Ethyloxycarbonyl)-2-propenyl-1-oxyethyl-aminobismethylenphosphonsäure (Formel (10))

[0028] 4,45 g (60 mmol) KOH werden in 50 ml DMSO fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann werden 2,49 g (10 mmol) Ethanol-amino-N,N-bismethylenphosponsäure vorsichtig zugegeben. Zu der schwach gefärbten Suspension werden langsam 2,94 g (15 mmol) α-Brommethylacrylsäureethylester zugetropft. Der Reaktionsansatz wird 24 h

EP 1 169 996 A1

bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit 50 ml kaltem Wasser versetzt, auf einen sauren pH eingestellt, mit 50 ml Dichlormethan extrahlert, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt. Der verbleibende wachsartige Rückstand wird im Trokkenschrank getrocknet.

Ausbeute: 1,5 g (40 %)

[0029] Die nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung von drei erfindungsgemäßen Haftvermittlem (Beisplele 1 - 3)

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Phosphonat	10 g Formel (7)	1 g Formel (9)	1 g Formel (10)
H ₂ O	5 g	1 g	1,5 g
Ethanol	20 g	4,5 g	10 g
Bis-GMA*	25 g	0,75 g	19
TEDMA**	25 g	1,25 g	5 g
HEMA***	15 g	1,5 g	1,5 g
Ethyl-dimethylamino-benzoat	0,15 g	0,018 g	0,018 g
Campherchinon	-0,1 g	0,014 g	0,014 g

^{*} Isopropyliden bis[2-hydroxy-3-(4-phenoxy)-methacrylat]

Patentansprüche

10

15

) 20

25

30

35

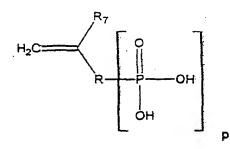
) 40

45

50

55

1. Dentalmaterial, dadurch gekennzelchnet, daß es eine oder mehrere Phosphonsäuren folgender Struktur und/ oder Salze dieser Säuren enthält:



wobei R, R₇ und p unabhängig voneinander bedeuten: entweder:

a) R: Alkylgruppe oder Alkylengruppe mit mindestens 6 C-Atomen oder Arylgruppe, R_7 : H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, p gleich 1 oder 2; oder:

b) R: -CO-NR₁-R₈- mit R₁ gleich H, Alkyl oder Aryl, mit R₈ gleich Aryl oder C_nH_{2n} wobei $4 \le n \le 18$ ist, oder R₈ gleich C_nH_{2n} -Si(R₅)₂-[O-Si(R₅)₂]_m-C_nH_{2n}- wobel $3 \le n \le 12$, $1 \le m \le 10$, und

^{**} Triethylenglycoldimethacrylat

²⁻Hydroxyethylmethacrylat

EP 1 169 996 A1

 R_5 gleich Methyl, Ethyl oder Phenyl ist, oder R_8 gleich $C_nH_{2n}\text{-COONH-}C_nH_{2n}$ wobei $4 \le n \le 12$ ist, und wobei R_8 ether- oder weitere Urethangruppen aufweisen kann, R_7 und p wie in a) definiert sind; oder:

c) R:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- R₁₀ - X R₁₁

mit R₁₀ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Arylgruppen, Alkylgruppen mit mindestens 3 C-Atomen, oder Polyethergruppen mit 1 bis 10 Polyethereinheiten, mit R₁₁ gleich oder verschleden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkylgruppen und Arylgruppen, mit X gleich N, B oder CH, R₇: COOR₉, CONHR₉, H oder Phenyl mit R₉ ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Iso-propyl und Butyl,

p gleich 2.

Dentalmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäuren folgende Struktur aufwelsen:

$$H_2C$$
 CH_3
 R_2
 P
 OH
 R_1
 OH

wobel $\rm R_2$ eine Alkylgruppe mit mindestens 4, vorzugswelse 6 bls 12 C-Atomen oder eine Arylgruppe und $\rm R_1$ gleich Alkyl, Aryl oder H lst.

Dentalmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäuren folgende Struktur aufweisen;

HO OH
$$R_5$$
 R_5 R_5 R_5 R_5 R_6 R_7 R_8 R_8 R_8 R_8 R_8 R_8 R_8 R_8

EP 1 169 996 A1

wobei R_3 , R_4 gleich oder verschieden Aryl oder Alkyl darstellt, R_5 gleich oder verschieden Methyl, Ethyl oder Phenyl darstellt, und m gleich 1 bis 10 ist.

4. Dentalmateria! nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphonsäuren folgende Struktur aufweisen:

wobei bedeuten:

10

15

) 20

25

30

X gleich N, B, oder CH,

R₁₂ gleich H, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl oder Butyl,

R₁₃ gleich Alkyl mit mindestens 3 C-Atomen Kettenlänge, Aryl oder eine Polyethergruppe mit 1 bis 10 Polyether-Einheiten.

- 5. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bls 4, , dadurch gekennzelchnet, daß es zusätzlich Lösungsmittel enthält.
- 6. Dentalmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasser, Ethanol, Methanol, Isopropanol, Aceton, Ethylmethylketon und Ethylacetat.
- 7. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzelchnet, daß es Erdalkali-, Alkali- und/oder
 35 Ammonium-Salz der Phosphonsäuren enthält.
 - 8. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Mono-, Di- oder Oligomethacrylate enthält.
-) 40 9. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich Füllstoffe enthält.
 - 10. Dentalmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllstoffe ionenfreisetzend sind.
 - 11. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzelchnet, daß es zusätzlich Starter enthält.
 - 12. Verwendung eines Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Haftvermittler oder Bestandtell eines Haftvermittlers.
 - Verwendung eines Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Compomer oder polymerisierbarer
 Zement oder als Bestandteil eines solchen Compomers bzw. Zements.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldun

EP 00 11 4527

	EINSCHLÄGIGE D	OKUMENTE			_
Kategorie	Kennzeichnung des Dokumen der maßgeblichen	is mit Angabe, sowelt erforderlich, Felle	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Ins.Cl.7)	
X	EP 0 909 761 A (IVOCL 21. April 1999 (1999-		1,5-13	A61K6/083 C07F9/38	
Υ	* Seite 3. Zeile 14 -	Seite 4, Zeile 30 * Seite 11, Zeile 32 *	1		
D .	& DE 197 46 708 A 22. April 1999 (1999			•	
γ -	EP 0 089 654 A (HOECH 28. September 1983 (1 * Seite 1, Zeile 1 - * Ansprüche; Beispiel	983-09-28) Zeile 20 *	1 .		
A,D	DE 199 18 974 A (DEGU 16. Dezember 1999 (19	· · -			
A-, D .	MONOMERS AND POLYMERS	CARBAMOYL PHOSPHONATE FROM UNSATURATED	·		
	ISOCYANATES" JOURNAL OF POLYMER SC CHEMISTRY EDITION, US,	IENCE, POLYMER JOHN WILEY AND SONS.			
	NEW YORK, Bd. 31, Nr. 1, 1993,			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Ci.7)
n:	XP000331769 ISSN: 0887-624X			A61K C07F	

			1	,	
			-		
		•		·	
		•	İ		
-					
·					
Der vo	rliegende Recherchenbericht wurde	für alle Patentansprüche erstellt			
	Placherchenon	Abschisßdatum der Rischerene		Prüfer	_
	DEN HAAG	30. November 2000		sins-Van Steen,	<u>-</u>
X : von Y : von · and A : tech	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMI besonderer Bedeutung allein betrachtet besonderer Bedeutung in Verbindung mil aren Veröllentlichung derselben Kalegorie nologischer Hiblaggund	E : älteres Patentdoi nach dem Anmel einer D : in der Anmeldun	kument, das jedo idedatum veröffo g angeführtes Do	ntlicht worden ist okument	
O: nich	ntschriftliche Offenbarung schenliteratur	å : Mitglied der gleid Dokument	hen Patentfamili	e, û bereinstimmendes	

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 00 11 4527

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentiamilien der Im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datel des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

30-11-2000

	Recherchenberic hrtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichur
EP	0909761	A	21-04-1999	, DE CA JP	19746708 A 2250333 A 11246572 A	22-04-199 16-04-199 14-09-199
EP	0089654	A	28-09-1983	DE AT CA DE JP NO US	3210775 A 16597 T 1214183 A 3361263 D 58172396 A 831043 A 4526728 A	29-09-198 15-12-198 18-11-198 02-01-198 11-10-198 26-09-198 02-07-198
DE	19918974		16-12-1999	KEI	NE	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang ; siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM 13461